

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 263 953
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87112611.6

51 Int. Cl.4: C07F 15/00, B01J 31/40,
//B01D13/00

22 Anmeldetag: 29.08.87

30 Priorität: 09.09.86 DE 3630587

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.04.88 Patentblatt 88/16

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT SE

71 Anmelder: Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Bruchstrasse 219
D-4200 Oberhausen 11(DE)

72 Erfinder: Greb, Wolfgang, Dr., Dipl.-Ing.
Südstrasse 181
D-4220 Dinslaken(DE)
Erfinder: Hibbel, Josef, Dipl.-Ing.
Bruchsteg 13
D-4200 Oberhausen 11(DE)
Erfinder: Much, Joachim, Dipl.-Ing.
Im Torfveen 2
D-4200 Oberhausen 11(DE)
Erfinder: Schmidt, Volkmar, Dipl.-Ing.
Lützowstrasse 51
D-4200 Oberhausen 11(DE)

74 Vertreter: Reichelt, Karl-Heinz, Dr.
Ruhrchemie Aktiengesellschaft Abt. PLD
Postfach 13 01 60
D-4200 Oberhausen 11(DE)

54 Verfahren zur Abtrennung von Rhodiumkomplexverbindungen aus wässrigen Lösungen.

57 Es wird ein Verfahren zur Abtrennung von Rhodiumkomplexverbindungen aus wässrigen Lösungen beschrieben. Die Rhodiumkomplexverbindungen enthalten wasserlösliche organische Phosphine und finden als Bestandteile von Katalysatorsystemen Anwendung. Die Abtrennung erfolgt mit Hilfe eines Membrantrennverfahrens.

EP 0 263 953 A1

Verfahren zur Abtrennung von Rhodiumkomplexverbindungen aus wäßrigen Lösungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung in wäßriger Lösung enthaltener Katalytisch aktiver Rhodiumkomplexverbindungen einerseits, von in derselben Lösung vorliegenden überschüssigen, d.h. ungebundenen Komplexligenanden, deren Umwandlungs- und Abbauprodukte sowie Verunreinigungen andererseits.

Rhodiumkomplexverbindungen werden zusammen mit überschüssigem Liganden in Form wäßriger Lösungen als Katalysatoren in verschiedenen Verfahren eingesetzt.

In der DE-PS 26 27 354 ist ein Hydroformylierungsverfahren beschrieben, das solche Katalysatoren verwendet. Sie werden unter den Reaktionsbedingungen aus Rhodium, das in metallischer Form oder als Verbindung eingesetzt wird und wasserlöslichem, organischem Phosphin, das im Überschuß vorliegt, gebildet. Die Wasserlöslichkeit der Phosphin-Liganden ist auf die Anwesenheit von Sulfonsäuregruppen im Molekül zurückzuführen. Die Phosphine gelangen bevorzugt in Form der Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalisulfonate zum Einsatz. Dieses Verfahren zeichnet sich insbesondere durch hohe Selektivität hinsichtlich der Bildung geradkettiger Aldehyde aus. Überdies vermeidet es die Entstehung größerer Mengen hochsiedender Produkte.

Im Laufe der Zeit nimmt bei kontinuierlicher Arbeitsweise oder bei wiederholtem Einsatz derselben Katalysatorlösung die Wirksamkeit des Katalysatorsystems ab, sehr selektiv geradkettige Aldehyde zu bilden. Dieser Selektivitätsverlust hat verschiedene Ursachen. Zu ihnen gehören Katalysatorgifte wie Eisencarbonyl, das sich durch Einwirkung von Synthesegas auf die Synthesegastransportleitungen oder das Konstruktionsmaterial des Reaktors bildet, und höhersiedende Kondensationsprodukte, die aus den Aldehyden entstehen. Selektivitätsmindernd wirkt auch die Abnahme des Verhältnisses von Phosphin zu Rhodium, das im neu eingesetzten Katalysator 50 bis 100 Mole Phosphin je 1 g-Atom Rhodium beträgt. Die Änderung des Phosphin-Rhodium-Verhältnisses bei längerer Anwendung des Katalysatorsystems ist eine Folge von Abbau- und Oxidationsprozessen, denen die sulfonierten Phosphine unterworfen sind. Im Verlauf dieser Reaktionen werden z.B. Phosphinoxide, Phosphinsulfide, aromatische Sulfonsäuren und Disulfophenylphosphinsäure, jeweils in Form ihrer Salze, gebildet.

Weder Phosphinoxide und Phosphinsulfide, noch die Salze aromatischer Sulfonsäuren und der Disulfophenylphosphinsäure sind allein oder zusammen mit Rhodium katalytisch wirksam.

Es ist daher zweckmäßig, die mit Spaltprodukten beladene, wäßrige Katalysatorlösung von Zeit zu Zeit insgesamt oder teilweise durch frische Lösung zu ersetzen. Die gebrauchte Katalysatorlösung enthält neben den obengenannten Umwandlungs- und Abbauprodukten der sulfonierten Phosphine Rhodium als Komplexverbindung sowie überschüssiges sulfoniertes Phosphin in Form wasserlöslicher Salze und häufig auch Verunreinigungen, die mit den Reaktanten eingeschleppt werden. Um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu sichern, ist es erwünscht, sowohl den Rhodiumkomplex als auch überschüssiges, aktives Phosphin zurückzugewinnen.

In der DE 32 35 029 A1 wird ein Verfahren zur Rückgewinnung von Katalysatorsystemen, die wasserlösliches Rhodium, sulfonierte organische Phosphine und Kationen enthalten, beschrieben. Hierbei setzt man der wäßrigen Lösung des Katalysatorsystems zunächst eine den vorhandenen Säuregruppen mindestens äquivalente Menge Säure zu. Darauf wird mit einem Amin, das in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist, extrahiert und die abgetrennte organische Phase, die enthält das Aminsalt des sulfonierten Phosphins, mit der wäßrigen Lösung einer anorganischen Base, wie NaOH, innig vermischt. Es bilden sich zwei Phasen, eine wäßrige, die das Phosphinsulfonat und die Rhodiumkomplexverbindung enthält und eine organische, in der das Amin vorliegt. Die wäßrige Lösung kann unmittelbar oder nach Verdünnung mit Wasser oder nach Zusatz von sulfoniertem Phosphin wieder als Katalysatorlösung eingesetzt werden.

Dieses Verfahren liefert stets ein Gemisch aus der Rhodiumkomplexverbindung und dem überschüssigen Liganden. Eine gezielte Trennung von Rhodiumkomplexverbindung und den anderen Komponenten ist nur in begrenztem Maße möglich.

Die DE-OS 19 12 380 betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Koordinationskomplexen von Übergangsmetallen aus einem homogenen fließfähigen Gemisch der Komplexe mit einer oder mehreren organischen Komponenten unter Verwendung von Cellulosemembranen. Diese Arbeitsweise wird u.a. auch zur Abtrennung von Rhodiumkomplexverbindungen aus Gemischen verwendet, die die Umsetzungsprodukte der Hydroformylierung von niederen Olefinen in homogener Phase enthalten. Die Rhodiumkomplexverbindungen sind in Wasser unlöslich, überschüssige Liganden liegen nicht vor. Die Trennaufgabe beschränkt sich darauf, das Gemisch in die Rhodiumverbindung und die übrigen Bestandteile, insbesondere Olefine und Aldehyde, zu zerlegen.

Bei der Aufarbeitung wäßriger Lösungen, die als Katalysator verwendete Rhodiumkomplexverbindungen, überschüssige Liganden, deren Abbau- und Umwandlungsprodukte und weitere, die Selektivität des Katalysators mindernde Stoffe enthalten, ergeben sich Probleme, die bei der Behandlung von Koordinationskomplexen der Übergangsmetalle enthaltenden Gemischen mit einer oder mehreren organischen Komponenten nicht auftreten. So entfällt durch die Abtrennung der im Überschuß vorhandenen Liganden ihre stabilisierende Wirkung auf den Rhodiumkomplex. Es ist daher zu erwarten, daß die Komplexverbindung auseinanderbricht und neue Rhodiumkomplexe unter Einschluß von Wasser, das in sehr großem Überschuß vorliegt, gebildet werden. Alternativ dürfte nur ein Bruchteil der überschüssigen Liganden abgetrennt werden, um die ursprüngliche Komplexverbindung zu erhalten. Dann besteht jedoch die Gefahr, daß Katalysatorgifte und andere, möglicherweise schädlich wirkende Stoffe, nur unvollständig entfernt werden und Rhodiumkomplexverbindungen zurückgewonnen werden, die sich erst nach zusätzlichen Reinigungsschritten als Katalysatoren wiederverwenden lassen.

Es bestand daher die Aufgabe ein Verfahren bereitzustellen, das eine möglichst weitgehende Trennung in wäßriger Lösung enthaltender katalytisch aktiver Rhodiumkomplexverbindungen einerseits, von in derselben Lösung vorliegenden überschüssigen, d.h. ungebundenen Komplexliganden, deren Umwandlungs- und Abbauprodukte sowie weitere Verunreinigungen andererseits erlaubt. Dabei sollen Edelmetallverluste so gering wie möglich gehalten werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Abtrennung von Rhodiumkomplexverbindungen, die wasserlösliche organische Phosphine als Liganden enthalten aus wäßrigen Lösungen, in denen außerdem überschüssiger Phosphinligand und gegebenenfalls noch weitere Komponenten gelöst sind. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Lösung einem Membrantrennverfahren unterwirft.

Die neue Arbeitsweise eignet sich insbesondere zur Abtrennung von Rhodiumkomplexverbindungen aus wäßrigen Lösungen, die als Katalysatorphase bei der Hydroformylierung von Olefinen angewendet werden und zur Wiederherstellung ihrer ursprünglichen selektiven Wirksamkeit regeneriert werden müssen.

Überraschenderweise ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren, die zumeist in geringer Konzentration vorliegende Rhodiumkomplexverbindung von den übrigen Bestandteilen der Lösung so selektiv abzutrennen, daß sie ohne zusätzliche

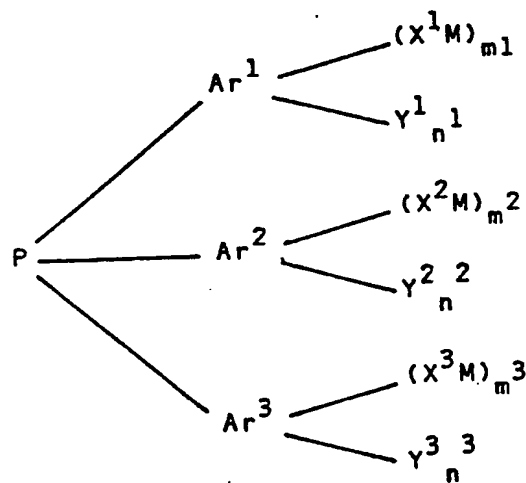
Reinigungsschritte unmittelbar wieder als Bestandteil des Katalysatorsystems eingesetzt werden können. Dabei auftretende Rhodiumverluste sind vernachlässigbar gering.

Es war nicht zu erwarten, daß nur ganz untergeordnete Edelmetallmengen verloren werden und daß die von den übrigen Bestandteilen der Lösung abgetrennte Rhodiumkomplexverbindung die ursprüngliche Aktivität und selektive Wirkung beibehält. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß im Verlauf des Aufarbeitungsprozesses die das Komplexmolekül stabilisierenden Bedingungen verlassen werden. Auf die Wirkung des hohen Wasserüberschusses wurde schon hingewiesen. Das Fehlen starker Komplexliganden im Überschuß sollte zu einem Zerfall des Komplexes gegebenenfalls unter Abscheidung von metallischem Rhodium führen.

Die dem Membrantrennverfahren unterworfenen Lösungen enthalten den Rhodium-Phosphinkomplex und neben Wasser als Hauptbestandteile wasserlösliche organische Phosphine sowie deren Umwandlungs- und Abbauprodukte. Zu ihnen zählen organische Reste enthaltende Phosphinoxide, Phosphinsulfide, Sulfonsäuren, Carbonsäuren. Ferner sind entsprechend ihrer Löslichkeit in Wasser auch Olefine, Aldehyde, Alkohole, Metallcarbonyle, insbesondere Eisencarbonyl, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und gegebenenfalls Lösungsvermittler in der Lösung zu finden.

Die Rhodium-Komplexverbindungen folgen der allgemeinen Formel $\text{HRh}(\text{CO})_x\text{L}_x$, wobei L für den wasserlöslichen Phosphinliganden steht und x die Zahlen 1 bis 3 bedeutet.

Als Phosphinliganden kommen Verbindungen der allgemeinen Formel



in Betracht. Hierbei bedeuten Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 jeweils eine Phenyl- oder Naphthylgruppe, Y^1 , Y^2 , Y^3 jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkyl-

gruppe mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, eine Alkoxygruppe mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, ein Halogenatom, die OH-, CN-, NO₂- oder R¹R²N-Gruppe, in der R¹ und R² für geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen stehen; X¹, X², X³ ist jeweils ein Carboxylat-(COO⁻) und/oder Sulfonat-(SO₃⁻)Rest, n₁, n₂, n₃ sind gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 5, M ist ein Alkalimetallion, das Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions oder ein Ammonium- oder quartäres Alkylammoniumion der allgemeinen Formel N(R³R⁴R⁵R⁶)⁺, in der R³, R⁴, R⁵, R⁶ jeweils für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen steht. Bewährt haben sich insbesondere quaternäre Ammoniumgruppen, in denen drei der Reste R³, R⁴, R⁵, R⁶ jeweils 1 bis 4 und der vierte Rest 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält. m¹, m², m³ sind gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 3, wobei mindestens eine Zahl m¹, m² oder m³ gleich oder größer als 1 ist.

Lösungsvermittler sind Stoffe oder Stoffgemische, die insbesondere bei erhöhten Temperaturen sowohl in der wässrigen als auch in der organischen Phase löslich sind. Ihre Wirkung besteht vor allem darin, die physikalischen Eigenschaften der Grenzflächen zwischen den beiden flüssigen Phasen zu verändern und dadurch den Übergang der organischen Reaktanten in die Katalysatorlösung zu erleichtern. Beispiele für diese Substanzen sind Salze von Carbonsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonate, quaternäre Oniumverbindungen, insbesondere Ammoniumsalze, sowie Addukte des Ethylenoxids wie Alkyl-polyethylenglykole.

Es ist zweckmäßig, vor Durchführung des Membrantrennverfahrens die wässrige Lösung zu filtrieren um grobe Verunreinigungen, die zu einer Verstopfung der Membran führen können, zu entfernen. Weiterhin ist es vorteilhaft, vor der Trennung auch organische Substanzen, vor allem solche, die als Lösungsmittel oder Quellmittel für die Membran wirken, z.B. durch Extraktion, Destillation, Wasserdampfdestillation, aus der Lösung abzutrennen, um eine Schädigung der Membranzstruktur auszuschließen.

Unter dem Ausdruck Membrantrennverfahren werden insbesondere die Ultrafiltration und die Hyperfiltration (Reversosmose, umgekehrte Osmose) verstanden.

Ultrafiltration und Hyperfiltration sind selektive Molekulartrennverfahren, bei denen die Membran als Molekularsieb wirkt. Die Membran vermag gelöste Stoffe ausreichender Molekülgröße an der Membrangrenzfläche zurückzuhalten, während kleinere Moleküle die Grenzfläche passieren, so daß eine Separierung der Teilchen nach ihrer Größe erfolgt. Die Trennung wird dadurch bewirkt, daß die großen Moleküle größer sind als die größten Poren

der Membran, während die kleinen Moleküle die Membran mehr oder weniger ungehindert durchdringen. Die Trennverfahren sind in der Literatur eingehend abgehandelt, eine zusammenfassende Beschreibung findet sich z.B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1978), Bd. 16, S. 515 ff.

Nach der erfindungsgemäßen Arbeitsweise führt man die zu trennende wässrige Lösung einer Seite der Membran unter einem Druck zu, der größer ist als der Druck auf der gegenüberliegenden Seite der Membran. Der Druckunterschied muß dabei größer sein als der osmotische Druck des Systems.

Als Membranmaterialien haben sich z.B. Cellulose, Celluloseacetat, Polyamide, Polyimide, Polyolefine, Polyvinylalkohole, Polyacrylnitrile, Polysulfone und sulfonierte Polysulfone bewährt. Besonders geeignet sind Celluloseacetat, Polyimide, Polysulfone und sulfonierte Polysulfone. Bevorzugt werden Celluloseacetat und Polysulfone.

Die Membranen sollen so dünn wie möglich sein. Gefordert wird lediglich, daß sie den angewandten äußeren Bedingungen des Trennverfahrens, insbesondere dem Druck standhalten. Vorzugsweise setzt man Membranen ein, deren Dicke 50 bis 200 µm beträgt.

Erwünscht ist eine möglichst hohe Lebensdauer der Membranen, um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sicherzustellen. Membranen aus Celluloseacetat erfüllen diese Voraussetzungen in besonderem Maße. Sie halten bei kontinuierlicher Arbeitsweise über mehr als 200 Tage wenigstens 98 % der Rhodiumkomplexverbindung zurück, wenn 80 % der in der Lösung vorhandenen Salze als Permeat abgetrennt werden.

Zur Trennung des eingesetzten Substrats arbeitet man mit strömungsführenden Geräten, sogenannten Modulen. Sie haben unterschiedliche, für die jeweilige Anwendung geeignete Gestalt und können, z.B. in Form von Rohren, Platten oder Spiralen eingesetzt werden. In den Modulen sind die Membranen als Flach- oder Schlauchfolien angeordnet.

Die Arbeitsbedingungen bei dem erfindungsgemäßen Trennverfahren hängen wesentlich von der Membran und der Zusammensetzung der Lösung, die getrennt werden soll, ab. Die Hauptvariablen des Verfahrens sind der angewandte Druck sowie Temperatur und Konzentration der Lösung.

Wie bereits gesagt, muß der Druck größer sein als der osmotische Druck des Systems. Er wird weiterhin vom Membranmaterial und der Modulbauweise beeinflusst. Drücke von 0,6 bis 6,0 MPa und insbesondere von 1,2 bis 2,0 MPa haben sich bewährt.

Die Lösung wird in das Trennverfahren mit einer Temperatur von 10 bis 80°C, vorzugsweise von 20 bis 35°C eingesetzt. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, daß ihre Salzkonzentration (d.h. die Gesamtheit aller als Salze vorliegenden Verbindungen) 1,0 bis 20 Gew.-% vorzugsweise 3 bis 16 Gew.-%, und insbesondere 5 bis 12 Gew.-% (jeweils bezogen auf die Lösung) beträgt. Rhodium soll in der Lösung in einer Konzentration von 10 bis 1000 ppm, insbesondere 50 bis 500 ppm vorliegen.

Da die Lösungen entsprechend ihrer Verwendung als Katalysator üblicherweise 10 bis 50 Gew.-% Salze und 100 bis 2000 ppm Rhodium (jeweils bezogen auf die Lösung) enthalten, sind die für die Trennung geeigneten Konzentrationen gegebenenfalls durch Verdünnen der einzusetzenden Lösung mit entionisiertem Wasser einzustellen.

An den pH-Wert der aufzuarbeitenden Lösung werden keine besonderen Anforderungen gestellt. Im allgemeinen genügt es, innerhalb eines pH-Bereiches von 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 9, und insbesondere 5 bis 8, zu arbeiten. Bei Verwendung einer Celluloseacetatmembran empfiehlt es sich, pH-Werte von 3,5 bis 6, insbesondere von 4 bis 5, einzustellen.

Das neue Verfahren kann absatzweise durchgeführt werden. In diesem Fall trennt man die zu regenerierende Katalysatorlösung von den übrigen Reaktionsteilnehmern ab, arbeitet sie erfindungsgemäß auf und setzt sie erneut ein.

Besonders bewährt hat es sich jedoch, kontinuierlich zu arbeiten. Bei dieser Verfahrensvariante wird ein Anteil der Katalysatorlösung kontinuierlich aus dem Prozeß, in dem sie eingesetzt ist, abgezogen und dem Membrantrennverfahren unterworfen. Die Menge der abgezogenen Katalysatorlösung richtet sich insbesondere nach dem Ausmaß des Abbaus und der Umwandlung des Liganden. Die von der Membran zurückgehaltene, die Rhodiumkomplexverbindung enthaltende Lösung (Retentat) wird dem Prozeß wieder zugeleitet, gegebenenfalls nach Zusatz von wasserlöslichem organischem Phosphin, um das gewünschte Rh/P-Verhältnis in der Katalysatorlösung aufrechtzuerhalten. In der Lösung, die die Membran passiert hat (Permeat), befinden sich die Umwandlungsprodukte der Komplexliganden, die komplexbildenden organischen Phosphinsulfonate bzw. -carboxylate, gegebenenfalls Verunreinigungen sowie in Spuren Rhodium. Das Permeat wird zur Rückgewinnung von Rhodium und Phosphin, aufgearbeitet. Hierzu eignet sich z.B., das als Stand der Technik weiter oben gewürdigte Verfahren der DE 32 35 029 A1.

In Figur 1 ist eine Anordnung zur diskontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt.

Die eine Rhodiumkomplexverbindung enthaltende Lösung wird über eine Leitung 2 einem Behälter 1 zugeführt. Durch Zusatz von entionisiertem Wasser über eine Leitung 8 kann die gewünschte Salz- und Rhodiumkonzentration eingestellt werden. Über eine Leitung 3 gelangt die Lösung zu einer Pumpe 4 und wird hier auf den erforderlichen Arbeitsdruck gebracht. In einem Modul 5, das die Membran enthält, erfolgt die Trennung der Lösung in Permeat und Retentat. Das Permeat wird über eine Leitung 7 der Aufarbeitung zugeführt, das Retentat kehrt über eine Leitung 6 in den Behälter 1 zurück.

Fig. 2 zeigt die kontinuierliche Ausgestaltung der neuen Arbeitsweise zur Regenerierung einer ausgebrauchten Katalysatorlösung. Die Katalysatorlösung wird über eine Leitung 1, gegebenenfalls nach Verdünnung mit entionisiertem Wasser, das über eine Leitung 2 eingespeist wird, einem die Membran enthaltenen Modul 3 zugeführt. Das Permeat wird über eine Leitung 4 abgezogen. Eine Teilmenge des Retentats strömt durch eine Leitung 5 wieder zum Modul 3, eine andere Teilmenge wird über eine Leitung 6 in den Reaktor eingeleitet.

In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert. Der Ausdruck "Salz" wird für Gemische verwendet, die im wesentlichen die Alkalisalze der Triphenylphosphin-, Triphenylphosphinoxid- und Triphenylphosphinsulfidmonosulfonsäure, -disulfonsäure und -trisulfonsäure und Alkalisalze aromatischer Sulfonsäuren enthalten.

Beispiel 1

Die Versuche a bis g werden in der in Fig. 1 dargestellten Apparatur durchgeführt. Das abgetrennte Permeat wird jedoch nicht einer Aufarbeitung zugeleitet, sondern mit dem Retentat vereinigt und in den Behälter 1 zurückgeführt. Ziel der Versuche ist die Ermittlung der Trennleistung einer im Gleichgewicht befindlichen Membran bei Einsatz gleicher Volumina von Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen und bei Anwendung unterschiedlicher Drücke.

Die zur Durchführung der Versuche verwendete Membran (ein Produkt der Firma Millipore, Handelsbezeichnung PCAC) besteht aus Celluloseacetat. Sie hat eine Fläche von 4,2 m² und wird als Wickelmodul eingesetzt. Ihre molekulare Trenngrenze ist 1000.

Die aufzuarbeitenden wässrigen Lösungen enthalten 7,05, 8,90 bzw. 10,84 Gew.-% Salze und 88, 111 bzw. 136 ppm Rhodium jeweils bezogen auf die Lösung. Sie haben eine Temperatur von 27 bis 30°C. Je Stunde leitet man der Membran 700 l Lösung zu.

Die Versuchsbedingungen und die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

6

Tabelle 1: Beispiel 1

Versuchsbedingungen:

| Einsatz- lösung | Versuch | Druck (MPa) | Permeat- fluß (kg/h) | Rhodim im Permeat (ppm) | abge- trenn- tes Rh (mg/h) | Salzgehalt im Permeat Gew.-% | abge- trenntes Salz in kg/h | abge- trenntes Salz kg/mg Rh |
|--------------------------------|---------|----------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 7,05 Gew.-% Salz | a | 1,2 | 34,02 | 0,21 | 7,14 | 2,29 | 0,779 | 0,1091 |
| 88 ppm Rh $d_{20} = 1,038$ | b | 1,4 | 43,05 | 0,20 | 8,61 | 2,19 | 0,943 | 0,1095 |
| 8,90 Gew.-% Salz | c | 1,0 | 15,96 | 0,47 | 7,50 | 3,77 | 0,602 | 0,0803 |
| 111 ppm Rh $d_{20} = 1,048$ | d | 1,2 | 23,27 | 0,42 | 9,77 | 3,35 | 0,779 | 0,0797 |
| | e | 1,4 | 30,58 | 0,49 | 14,98 | 3,17 | 0,969 | 0,0647 |
| 10,84 Gew.-% Salz | f | 1,2 | 12,94 | 0,59 | 7,63 | 4,65 | 0,601 | 0,0788 |
| 136 ppm Rh $d_{20} = 1,058$ | g | 1,4 | 18,10 | 0,57 | 10,32 | 4,25 | 0,769 | 0,0745 |

Beispiel 2

In der in Figur 1 dargestellten Apparatur werden aus Behälter 1 84 l (entsprechend 88,5 kg) einer wäßrigen Lösung, die 8,9 Gew.-% Salz und 111 ppm Rhodium (jeweils bezogen auf die Lösung) enthält, in einer Menge von 660 l/h einer Celluloseacetat-Membran Wickelmodul; Fläche: 4,2 m²; ein Produkt der Fa. Milipore) zugeleitet. Der Druck beträgt 1,2 bis 1,6 MPa, die Temperatur der Lösung 30°C. Man erhält 18 bis 25 l Permeat/h. Die Salzkonzentration im Permeat beträgt 3 bis 3,7 Gew.-%, die Rhodiumkonzentration <1 ppm (jeweils bezogen auf Permeatlösung).

Das Retentat wird im Kreis gefahren und der Membran wieder zugeführt; durch Zugabe von entionisiertem Wasser wird im Retentat die ursprüngliche Salzkonzentration von 8,9 Gew.-% aufrechterhalten.

Setzt man die Salzabtrennung soweit fort, daß nur noch 18 % der in der Ausgangslösung vorliegenden Salzmenge im Retentat enthalten sind, finden sich im Retentat ~640 ppm Rh, im Permeat ~3 ppm Rh.

In Figur 3 ist die Abhängigkeit der Rhodiumkonzentration von der Menge Retentat und in Figur 4 die Abhängigkeit der Rhodiumkonzentration von der jeweils abgetrennten Menge Permeat wiedergegeben.

Wie aus dem Kurvenverlauf in den beiden Diagrammen hervorgeht, hält die Membran unabhängig von der Rhodiumkonzentration im Retentat stets mehr als 98 % des im Retentat enthaltenen Rhodiums zurück.

Das Verhältnis Rh zu P(III) (in g-Atom je mol) beträgt zu Beginn des Abtrennungsvorganges 1 : 39 und liegt am Ende der Trennung bei 1 : 7.

Die Erhaltung der ursprünglichen Aktivität und selektiven Wirkung des Katalysatorsystems durch Behandlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zeigt das folgende Beispiel.

Beispiel 3

In einem Rührkessel, der 45 l wäßrige Katalysatorlösung (500 Gew.-ppm Rh, bezogen auf die Lösung; je g-Atom Rh 80 mol Triphenylphosphintrisulfonat) enthält, werden bei 120°C und einem Druck von 5,0 MPa stündlich 5,5 kg Propylen geleitet. Man erhält je Stunde 8 kg Butyraldehyd mit einem n/i-Verhältnis von 95 : 5.

Mit zunehmender Laufzeit verringert sich das P(III) : Rh-Verhältnis durch Bildung von P(V)-Verbindungen mit der Folge, daß zu Lasten des n-Aldehyds vermehrt i-Aldehyd gebildet wird. Um das P(III) : Rh-Verhältnis konstant zu halten, werden dem System je Tag 1,5 bis 3 l Katalysatorlösung entzogen und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren über eine Membran getrennt. Man erhält 5 bis 10 l Retentatlösung. Diese Lösung - ergänzt um den aus dem Permeat zurückgewonnenen Anteil an P(III)-Salzen (0,1 - 0,15 kg/d) - wird dem Reaktionssystem wieder zugeführt. Die notwendige Wassergängung wird um die zurückgeführte Menge Retentat reduziert.

Das Reaktionssystem kann unter den angegebenen Bedingungen monatelang ohne Aktivitäts- bzw. Selektivitätseinbußen kontinuierlich betrieben werden.

Ansprüche

1.) Verfahren zur Abtrennung von Rhodiumkomplexverbindungen, die wasserlösliche organische Phosphine als Liganden enthalten, aus wäßrigen Lösungen, in denen außerdem überschüssiger Phosphinligand und gegebenenfalls noch weitere Komponenten gelöst sind, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Lösung einem Membrantrennverfahren unterwirft.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor Durchführung des Membrantrennverfahrens die wäßrige Lösung filtriert wird.

3.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß vor Durchführung des Membrantrennverfahrens flüchtige organische Substanzen aus der wäßrigen Lösung abgetrennt werden.

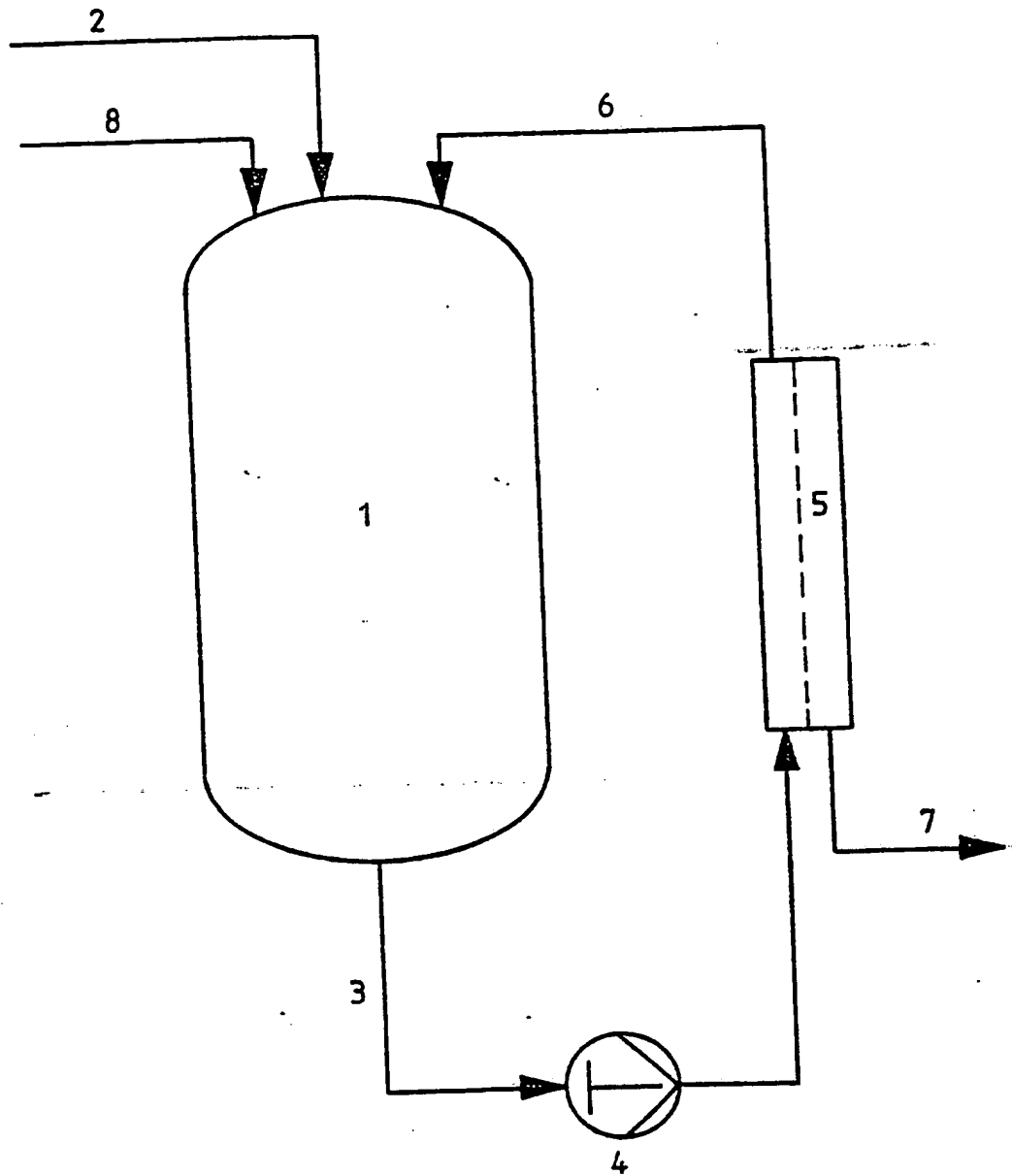
4.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Membrantrennverfahren die Ultrafiltration oder die Hyperfiltration angewandt wird.

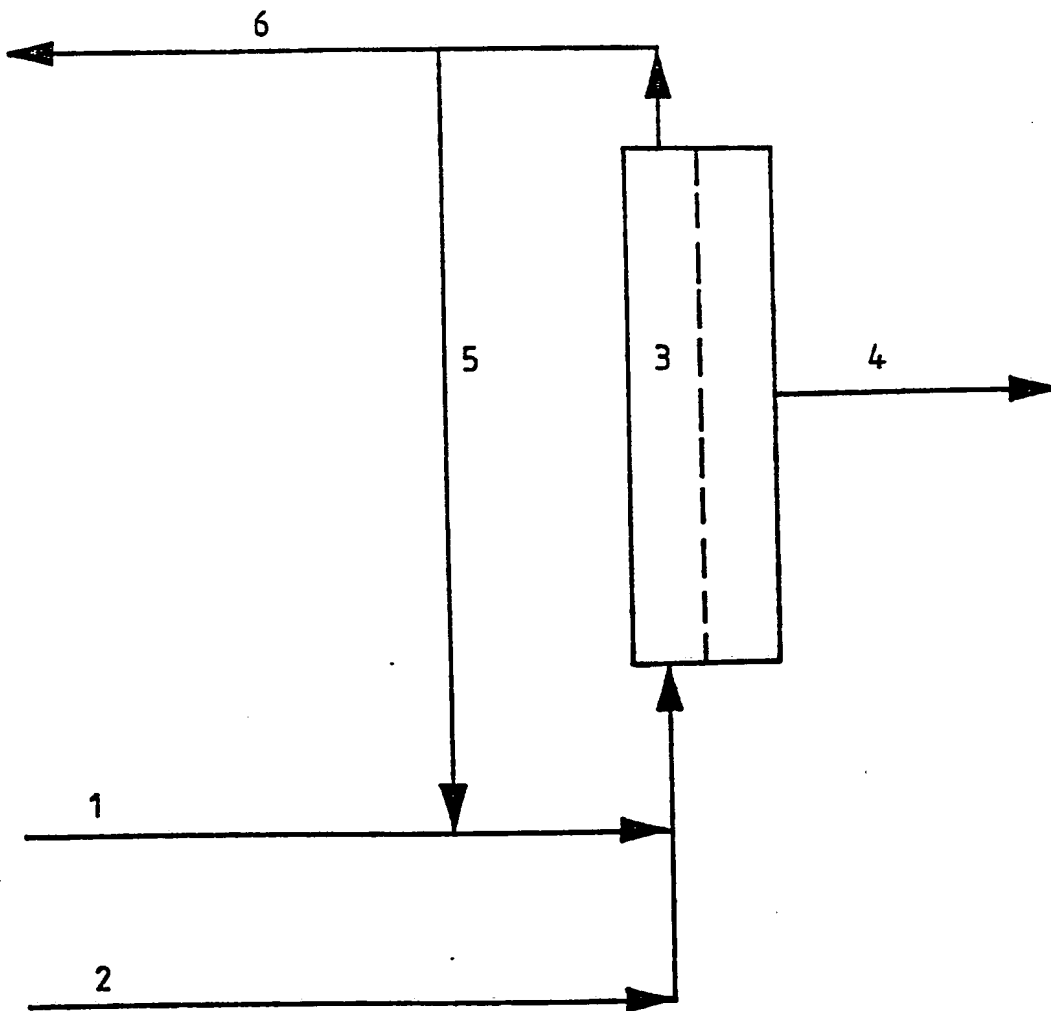
5.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Membranmaterial Celluloseacetat verwendet wird.

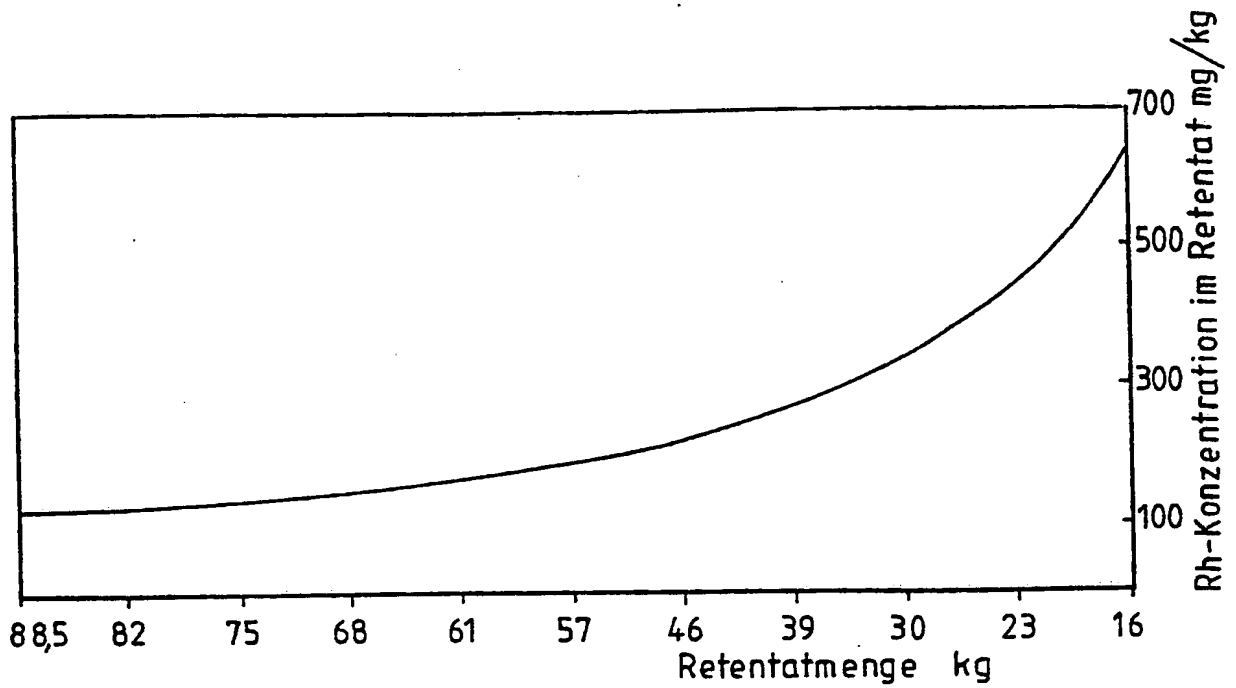
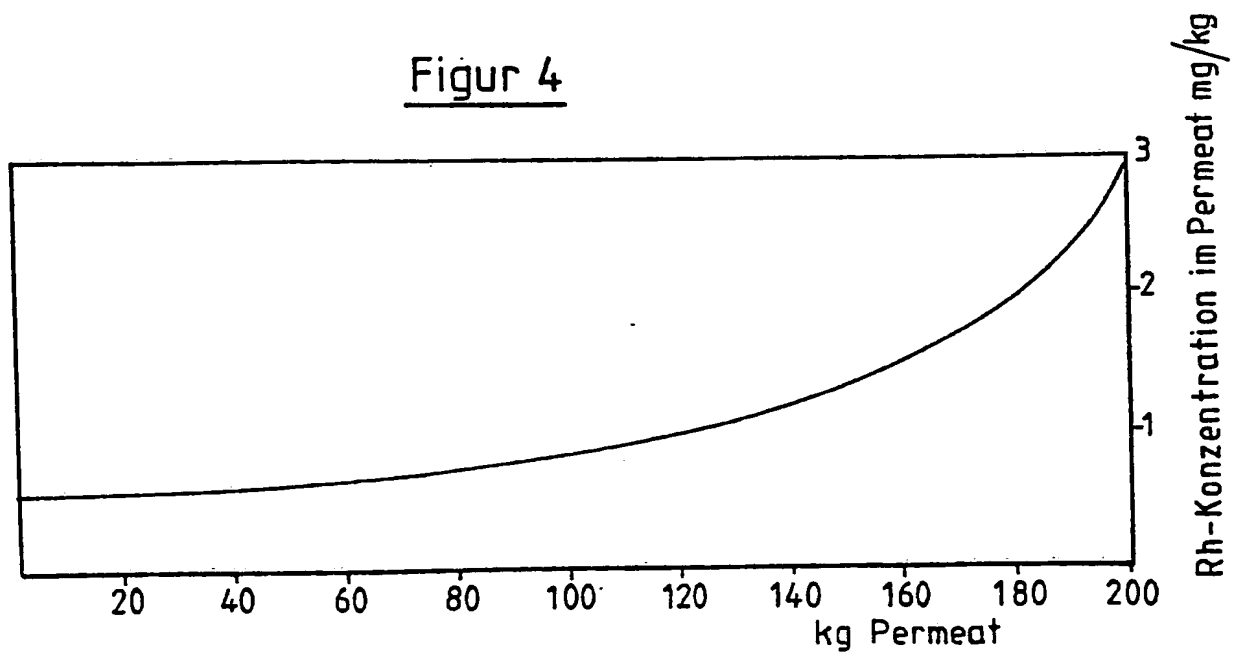
6.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Drücke von 0,6 bis 6,0 MPa angewandt werden.

7.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Trockensubstanzgehalt der Lösung vor Trennung 1,0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, beträgt.

8.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Lösung 3 bis 10, insbesondere 4 bis 9, bevorzugt 5 bis 8 beträgt.

Figur 1

Figur 2

Figur 3Figur 4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 2611

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|--|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.3) |
| A | GB-A-1 312 076 (BP) * Beispiel 1 * | 1 | C 07 F 15/00 B 01 J 31/40 // |
| A | US-A-4 363 765 (R.A. FIARO) * Zusammenfassung * | 1 | B 01 D 13/00 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, Band 99, Nr. 4, 25. Juli 1983, Seite 208, Spalte 1, Zusammenfassungsnr. 25923k, Columbus, Ohio, US; TEIJIN LTD.: "Recovery of metals from spent coating solutions of low pH", & JP - A - 57 207 130 (KOKAI TOKKYO KOHO) 18.12.1982 | 1 | |
| A,D | DE-A-1 912 380 (BP) * Anspruch 14 * | 1 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.3) |
| | | | C 07 F 15/00 B 01 J 31/40 |
| Recherchenort BERLIN | | Abschlußdatum der Recherche 04-12-1987 | Prüfer KAPTEYN H G |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPF FORM 1301 01.82 (P0403)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.